Einige Molekulargewichtsbestimmungen in festen Lösungen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

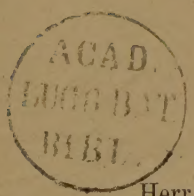
Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Dienstag, den 23. Januar 1906, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Paul Engler.



Opponenten:

Herr cand. phil. **Hans Eggeling,**

Herr cand. phil. **Philipp Ploecker.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1906.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Professor Dr. **A. Ladenburg**.

Meiner Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit, im chemischen Institut der Universität ausgeführt, wurde im Sommer 1904 begonnen und im Herbst 1905 vollendet.

Dem Direktor des chemischen Institutes

Herrn Geheimrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

erlaube ich mir an dieser Stelle für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen sowie für das rege Interesse, welches er dem Fortgang meiner Studien entgegengebracht hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Privatdocenten

Dr. J. Meyer,

der mich zu vorliegender Arbeit angeregt und mich in jeder Weise bei ihrer Anfertigung gefördert hat, erlaube ich mir gleichfalls meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich Herrn

Prof. Dr. C. Hintze

verpflichtet, dessen ausserordentliches Wohlwollen und dessen Anregung und Förderung meiner Studien mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Auch spreche ich den Herren

Privatdocent Dr. W. Herz

und

Dr. G. Baumann

für das Interesse, dass sie mir stets bewiesen, meinen wärmsten Dank aus.

Die Kenntnis der Molekulargewichte der chemischen Verbindungen und ihre genaue Feststellung ist seit 1850 von grösster Bedeutung für die chemischen Theorien und die Praxis gewesen. Daher haben auch schon frühzeitig sich Chemiker und Physiker damit beschäftigt, Methoden aufzufinden, nach denen das Molekulargewicht irgend eines Stoffes einwandsfrei bestimmt werden kann. Hierbei gelangte man zuerst dazu, die Dichten und Molekulargewichte gasförmiger Substanzen zu bestimmen, wie die bekannten Methoden von Gay-Lussac, von Dumas, von A. W. v. Hofmann, von Victor Meyer u. a. zeigen. Auch der Bunsen'schen Diffusionsmethode sei Erwähnung getan. Auf andere Verhältnisse stossen wir, wenn wir die Molekulargewichte bei flüssigen Substanzen bestimmen wollen, da hier die Methoden noch nicht den Grad der Sicherheit erlangt haben, den die Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes gasförmiger Substanzen schon besitzen. Wir kennen zwar die Regel von Eötvös, die uns zu entscheiden gestattet, ob eine Flüssigkeit aus einfachen oder aus zusammengesetzten, assoziierten Molekeln besteht, aber dieser Regel haftet immer noch der Nachteil an, dass sie bis jetzt noch nicht exakt begründet worden ist oder eine einwandsfreie theorethische Ableitung gefunden hat. Einen annähernden Aufschluss über die Molekulargrösse von Flüssigkeiten erhalten wir ferner aus einigen wichtigen Kriterien, welche Guye[1]) aufgefunden

[1]) Guye, Arch. scienc. nat. et phys. Genève **31**,38 (1891).

hat. Auch Vernon[1]) stellte eine Betrachtung von Siedepunktsregelmässigkeiten an, die darum erwähnenswert ist, weil er daraus auf den Molekularzustand der Flüssigkeiten schliesst. Der feste Aggregatzustand schliesslich hat bis jetzt unseren Kenntnissen und Forschungen eine Schranke gesetzt und uns kein Eindringen in seine Molekularverhältnisse gestattet. Wir können daher noch garnichts darüber sagen, ob hierbei die chemischen Verbindungen monomolekular vorliegen, oder ob sich mehrere Moleküle zu assoziierten Komplexen, zu Krystallmolekeln, zusammengelagert haben, wie es früher für den flüssigen und festen Zustand im allgemeinen angenommen wurde.

Was aber trotz aller Mühen bei den reinen flüssigen und festen Substanzen noch nicht zum Ziele geführt hat, ist bei den sogenannten verdünnten Lösungen von Erfolg begleitet gewesen. Die Versuche Rüdorfs und Raoults und die Theorie van't Hoffs setzen uns heute in den Stand, das Molekulargewicht chemischer Verbindungen, welche in einem Ueberschusse einer flüssigen Substanz aufgelöst sind, verhältnismässig einfach und sehr genau zu bestimmen. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate haben für die Theorie ausserordentliche Bedeutung erlangt, wofür den besten Beweis die Arrhenius'sche Ionentheorie liefert.

Es war nun van't Hoff[2]), der darauf hinwies, dass man als Lösungsmittel durchaus nicht immer eine Flüssigkeit anwenden müsse, sondern dass es auch eine feste Substanz sein könne. In diesem Falle gelangen wir zu den festen Lösungen.

Während aber die Molekulargewichtsbestimmungen in verdünnten Lösungen überaus zahlreiche Anwendung gefunden haben, sind über das Molekulargewicht der gelösten Stoffe in festen Lösungen nur erst wenige Resultate erzielt und veröffentlicht worden trotz des grossen

---

[1]) Vernon, Chem. News. **64**,54 (1891).
[2]) van't Hoff, Z. f. phys. Chem. **5**,332 (1890).

Interesses, das diese Erscheinung beanspruchen darf. Denn wir können mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf rechnen, dass wir in diesen Fällen aus der Kenntnis der Molekulargrösse des gelösten Stoffes einen Schluss auf das Molekulargewicht des reinen Stoffes werden machen können, und dass wir auch unter gewissen Bedingungen imstande sein werden, das Molekulargewicht des Lösungsmittels selbst zu bestimmen.

Eine allgemeine, immer anwendbare Methode, das Molekulargewicht gelöster Stoffe in festen Lösungen zu bestimmen, steht uns bisher nicht zur Verfügung. Spezielle Fälle haben meistens besondere Methoden notwendig gemacht, deren Ausarbeitung sich der allgemeinen Anwendbarkeit entzieht, und auch nur einige wenige Untersuchungen haben einwandsfreie Resultate ergeben.

Hoitsema[1]) gelangte durch seine Untersuchungen über Palladium und Wasserstoff zu dem Schlusse, dass in diesem System wegen des Verlaufes der Tensionskurven bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen man die Bildung zweier nicht mit einander mischbaren Lösungen annehmen müsse. Bei geringem Drucke geht der Wasserstoff atomar in dem Palladium in Lösung, bei höheren Drucken jedoch zum grössten Teil molekular.

Hierzu äussert sich Bodländer[2]) in einer ausführlichen Darlegung über feste Lösungen. Er hält es für zweifelhaft, ob das Palladium - Wasserstoffsystem den festen Lösungen zugerechnet werden darf. Denn es sei nicht ausgeschlossen, dass in sehr geschmeidigen Metallen neben der krystallinischen Modifikation noch eine amorphe vorhanden sei, die sich in halbflüssigem Zustande befindet und so als Lösungsmittel der Gase dient. Lässt man diese letztere Ansicht auf sich beruhen, ohne ihre Berechtigung weiter zu prüfen, so ist doch wohl der Zweifel Bodländers nicht unberechtigt, ob hier eine

---

[1]) Hoitsema, Z. f. phys. Chem. **17**, 1.

[2]) Bodländer, Neues Jahrb. f. Mineralogie **12**, Beil. 54 (1899.)

feste Lösung vorliegt. Immerhin ist die Molekulargrösse des gelösten Stoffes, sei es nun atomarer oder molekularer Wasserstoff oder sei es Palladiumwasserstoff

$$Pd_2H,$$

nicht näher bestimmt.

Den Nernst'schen Verteilungssatz haben Küster und einige seiner Schüler in Anwendung gebracht, um die Molekulargrösse in festen Lösungen festzustellen. Bei einer Untersuchung[1]) über das Gleichgewicht zwischen Wasser, Aether und Kautschuk ergab sich Folgendes:

Das Verhältnis der Aetherkonzentrationen in den beiden Phasen

$$C_W \text{ und } C_K$$

ist zwar nicht konstant, dagegen aber

$$\sqrt{C_K} : C_W.$$

Da der Aether nun, wie bekannt, sich in Wasser monomolekular auflöst, so kommen die Autoren zu der Folgerung, dass er sich im Kautschuk bimolekular gelöst haben müsse. Genauere Untersuchungen unter veränderten Bedingungen erwiesen später, dass der Aether in der festen Lösung teils mono-, teils bimolekular enthalten sein müsse, derart dass, je grösser die Aetherkonzentration und je niedriger die Temperatur ist, um so mehr die Doppelmolekeln überwiegen.

In diesem Falle fungiert als Lösungsmittel eine amorphe Substanz. In einer andern Abhandlung[2]) untersuchte Küster Schmelzen von zwei isomorphen Verbindungen, nämlich von Naphtalin und β-Naphtol. Aus diesen Schmelzen bestimmte er die Löslichkeit des Naphtols in Wasser und konnte daraus das Verteilungsverhältnis des β-Naphtols zwischen Wasser und Naphtalin berechnen. Hieraus kommt er dann zu dem Schluss, dass das Naphta-

[1]) Küster, Z. f. phys. Chem. **13**,415.
[2]) Küster, Z f. phys. Chem. **17**,357.

lin und das β-Naphtol im festen Zustande bimolekular auftreten, als

$$(C_{10}H_8)_2 \text{ und } (C_{10}H_7 \cdot OH)_2,$$

dass hingegen in den isomorphen Mischungen die Doppelmolekeln

$$C_{10}H_8 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$$

vorhanden sind. Bodländer[1]) aber gelangt auf Grund der Küster'schen Versuche zu dem entgegengesetzten Resultate. Er schliesst aus dem Verteilungsverhältnis, dass Moleküle

$$C_{10}H_8 \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$$

nicht vorliegen. Demnach hat dieser Fall kein einwandfreies Resultat ergeben. Ebensowenig traten entscheidende Resultate zu Tage bei den Untersuchungen von Würfel[2]) über die Mischkrystalle von Dichlorbenzol und Dibrombenzol, sowie Trichlorphenol und Tribromphenol, von Roozeboom[3]) über Löslichkeit der Mischkrystalle von Kaliumchlorat und Thalliumchlorat, von Fock[4]) über die Löslichkeit mehrerer Paare von isomorphen Salzmischungen. Keiner dieser Autoren war imstande, wie hauptsächlich Bodländer[5]) nachgewiesen hat, einen sicheren Schluss auf die Molekulargrösse des gelösten Körpers zu machen. Demnach erweckt es also den Anschein, als ob der Verteilungssatz nicht ohne weiteres auf die isomorphen Mischungen angewendet werden darf. Indessen gibt es noch andere theoretische Möglichkeiten, die erlauben, auf das Molekulargewicht der gelösten Stoffe in festen Lösungen Schlüsse zu ziehen. So bestimmte Speranski[6]) die Dampfdruckerniedrigung, welche Naphtalin durch Zusatz

[1]) Bodländer, Neues Jahrb. f. Mineral. **12**, Beil. 104.
[2]) Würfel, Dissert. Würzburg 1896.
[3]) Roozeboom, Z. f. phys. Chem. **8**,507; Z. f. Kryst. **28**,337.
[4]) Fock, Ber. **28**,2734.
[5]) Bodländer, loc. cit.
[6]) Speranski, Z. f. phys. Chem. **46**,70.

von β-Naphtol, dessen Tension bei nicht allzu hohen Temperaturen vernachlässigt werden kann, erleidet, und berechnete daraus das Molekulargewicht des gelösten Naphtols. Als Resultat erhielt er, dass bei geringeren Konzentrationen das Naphtol sich monomolekular in der festen Lösung auflöst, dass hingegen bei grösseren Konzentrationen eine Polymerisation zu

$$(C_{10}H_7 \cdot OH)_2$$

stattfindet. Auf einem andern, ebenfalls erfolgreichen Wege gelangten Bellati und Lussana[1]) zum Ziele, indem sie die Aenderung des Umwandlungspunktes des festen Lösungsmittels auf Zusatz eines gelösten Stoffes bestimmten und diskutierten. Diese Methode hat später eine Erweiterung erfahren, sie ist theoretisch und experimentell von Rothmund[2]) ausgebaut worden. Indessen führt auch hier wieder Bodländer[3]) einige Einwände gegen die Deutung der erhaltenen Resultate ins Feld, die nach ihm nicht gestatten, auf das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der festen Lösung einen einwandsfreien Schluss zu ziehen.

Dieser letztere Weg, den Umwandlungspunkt eines Stoffes bei Zusatz eines andern Stoffes zu bestimmen und zu untersuchen, schien am meisten Aussicht auf Erfolg zu haben. Erstens sind schon recht viele Stoffe bekannt, die einen oder auch mehrere Umwandlungspunkte besitzen. Auch lassen sich die Verschiebungen der Umwandlungstemperaturen durch Zusatz eines andern Stoffes zu der einen Modifikation meistenteils mit relativ grosser Genauigkeit messen. Ferner ist man unter gewissen Bedingungen dann imstande, das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu berechnen. In diesem Falle bietet diese Methode ein vollständiges Analogon zu

---

[1]) Bellati u. Lussana, Atti R. Ist. veneto (7) **2**,995.
[2]) Rothmund, Z. f. phys. Chem. **24**,705.
[3]) Bodländer, loc. cit.

den Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode und nach der Gefriermethode, und es ist auch, wie im folgenden Teile gezeigt werden wird, ein und dieselbe Theorie für diese drei Methoden statthaft und anwendbar. Daher kann auch diese Theorie ganz allgemein entwickelt werden, und ist wohl imstande auf die bisher angewendeten Methoden zur Bestimmnng der Molekulargewichte in festen Lösungen aufhellend zu wirken.

Theoretischer Teil.

Der Gefrierpunkt und der Siedepunkt sind Uebergangs- oder Umwandlungspunkte, z. B. von Eis zu Wasser und umgekehrt und von Wasser zu Wasserdampf und rückwärts. Diese Punkte bezeichnet man schematisch folgendermassen:

$$\text{Eis} \overset{0^0}{\rightleftharpoons} \text{Wasser} \quad | \quad \text{Wasser} \overset{100^0}{\rightleftharpoons} \text{Dampf.}$$

Während nun in diesen erwähnten und vielen ähnlichen Fällen die Umwandlungspunkte zwischen zwei Aggregatzuständen liegen, gibt es auch Umwandlungspunkte die sich innerhalb desselben Aggregatzustandes bemerkbar machen. So wandelt sich bei 95,6° rhombische Schwefel in monoklinen, bei ungefähr 20° graues Zinn in weisses um; Ammoniumnitrat hat drei krystallisierte Modifikationen, deren Umwandlungspunkte bekannt sind.

Das Eisen besitzt ebenfalls drei Modifikationen, die als α-, β- und γ-Ferrit bezeichnet werden, und von denen bei 670° α-Ferrit in β-Ferrit übergeht, bei 870° β-Ferrit in γ-Ferrit und zuletzt bei 1600° γ-Ferrit sich in flüssiges Eisen umwandelt. Auch andere Körper sind schon bekannt oder werden sich finden lassen, bei denen ein Umwandlungspunkt vorhanden ist, ohne dass er gerade Aggregatzustände von einander trennt.

Es sollen jedoch nur solche Umwandlungspunkte in Betracht gezogen werden, bei denen die Umwandlung auch reversibel verlaufen kann. Demnach handelt es

sich nur um enantiotrope Substanzen, während monotrope ausgeschlossen sind.

Um nun die Umwandlungspunkte allgemein zu behandeln, sehe ich von den besonderen Aggregatzuständen ab und führe die Bezeichnung Phasen ein, im Sinne der bekannten Gibbs'schen Theorie. Ich definiere nach Meyer[1]) das Wort „Phase" folgendermassen: „Phasen eines heterogenen Systems sind in sich homogene, von einander aber durch Trennungsflächen geschiedene, und in Aggregatzustand, Zusammensetzung oder Energiegehalt verschiedene Teile dieses Systems." Es bilden demnach Eis, Wasser und Wasserdampf die drei Phasen dieses Systems, ebenso wie rhombischer, monokliner, flüssiger und dampfförmiger Schwefel vier Phasen entspricht, zwischen denen Umwandlungspunkte liegen, so dass der Satz allgemein ausgesprochen werden kann: Jeder Umwandlungspunkt trennt zwei Phasen eines chemischen Individuums. In diesen Punkten wandelt sich mithin eine Phase in eine andere und zwar reversibel um, die zwei Phasen der betreffenden Substanz stehen in diesen Punkten im Gleichgewicht; wir haben es mit einem System zu tun, dass aus zwei Phasen einer Komponente besteht, und daher nach der Phasenregel unvariant ist. Die Umwandlungstsmperatur ist mithin vom Druck abhängig, was für den Siedepunkt eine langbekannte Tatsache ist, während diese Beobachtung sich erst bei neueren, genaueren Untersuchungen als auch für die andern Umwandlungspunkte zutreffend erwiesen hat. Da aber bei normalen Versuchsbedingungen der Druck hinreichend konstant ist, und zwar gleich dem Atmosphärendruck, so kann allgemein die Temperatur des Umwandlungspunktes als eine konstante Grösse angenommen werden.

Wie schon gesagt, stehen also im Umwandlungspunkte zwei Phasen einer Substanz im Gleichgewichte

---

[1]) Vergl. hierzu J. Meyer, Einführ. in d. Thermodynamik, Halle 1905.

mit einander. In diesem Punkte müssen daher auch die verschiedenen analogen Eigenschaften der beiden Phasen den gleichen Wert besitzen, und es kommt hierbei in erster Linie die Tension der beiden Phasen in Betracht. Jede Phase hat bei bestimmter Temperatur einen von der Temperatur abhängigen, bestimmten Dampfdruck. Bei den festen Phasen ist diese Tension sehr oft so gering, dass sie sich der quantitativen Bestimmung entzieht. Die flüssigen Phasen zeichnen sich im allgemeinen durch eine gut bemerkbare Tension aus, die bei den gesättigten, dampfförmigen Phasen recht beträchtlich werden kann. Im Umwandlungspunkte erreichen also die Tensionen der beiden Phasen den gleichen Betrag, während sie bei allen andern Temperaturen mehr oder weniger differieren. Zwei Kurven, welche die Tensionen zweier Phasen bei verschiedenen Temperaturen darstellen, werden demnach ganz unabhängig von einander ihren Verlauf nehmen. In dem Punkte jedoch, in dem sie sich schneiden, sind die Tensionen der beiden Phasen gleich geworden, und dort liegt dann der Umwandlungspunkt der beiden Phasen. In Figur I seien auf der Abscisse die Temperaturen und auf der Ordinaten die Drucke aufgetragen. (Siehe Figur I.)

AB soll die Dampfdruckkurve des Eises, CD diejenige des flüssigen Wassers darstellen. Jeder bestimmten Temperatur ist dann ein bestimmter Druck zugeordnet. Geht man die Kurve AO von tieferen Temperaturen anfangend herauf, so kommt man an einen Punkt, wo der Druck = a ist, bei 0^0. Ueberschreitet man diese 0^0, so verschwindet die feste Phase und geht in die flüssige über. Geht man andererseits bei höheren Temperaturen beginnend die Kurven OD abwärts, so nimmt der Druck ab, und man gelangt wiederum zu einem Punkte, wo der Druck = a ist, bei 0^0. Geht man unter 0^0 herunter, so verschwindet die flüssige Phase und wandelt sich in die feste um. Bei 0^0 und dem Drucke a (a = 4,6 mm.) liegt demnach der Umwandlungspunkt von Eis in Wasser und

umgekehrt, gemeinhin der Gefrierpunkt des Wassers. Ganz analog könnte die Figur I auch das Verhalten des Schwefels beim Uebergang der rhombischen in die monokline Modifikation veranschaulichen. AB wäre dann die Tensionskurve der rhombischen, CD die der monoklinen Phase des Schwefels, und der Punkt O läge in diesem Falle bei 95,6°. Ueberhaupt gibt dieses Kurvenbild ganz allgemein einen Ueberblick von den Erscheinungen die den Uebergang einer Phase irgend einer Substanz in eine andere Phase begleiten.

Diese Erscheinungen ändern sich, sobald ein Stoff in einer Phase gelöst wird. Denn die Tatsache ist wohl allgemein bekannt, dass die Tension einer Substanz durch eine darin gelöste andere Substanz eine Aenderung erfährt, die dann weiter auf den Umwandlungspunkt übertragen wird. Derselbe wird dadurch bedeutend beeinflusst, und er kann sowohl erniedriegt, als auch erhöht werden. Es sind dabei zwei Fälle aus einander zu halten, die allerdings durch keine scharfe Grenze von einander geschieden sind.

Im ersteren soll die Tension der zugesetzten Substanz unmerklich klein sein oder wenigstens gegenüber der Tension des Lösungsmittels verschwinden.

Der zweite Fall, in dem auch die aufgelöste Substanz einen merklichen Dampfdruck besitzt, wodurch kompliziertere Verhältnisse auftreten, soll hier ausgeschlossen werden. Hat also, wie im ersten Falle angenommen wird, die gelöste Substanz in Bezug auf die ursprüngliche, auf das Lösungsmittel, so gut wie gar keinen Dampfdruck, so veringert sich, wie die Erfahrung lehrt, die Tension des Lösungsmittels, und zwar bei verdünnten Lösungen proportional der aufgelösten Substanzmenge.

Diese Tatsache hat A. Speranski[1]) experimentell zu verwerten gewusst. Nachdem er zuerst die Tension des reinen Naphtalins bestimmt hatte, löste er darin einen

[1]) A. Speranski, Z. f. phys. Chem. 46,70.

fast nichtflüchtigen Stoff, das β-Naphtol auf, und bestimmte den Dampfdruck dieser festen Lösung bei denselben Temperaturen. Aus der Dampfdruckverminderung konnte er dann das Molekulargewicht des gelösten β-Naphtols nach der Formel:

$$\frac{P - p}{P} = \frac{n}{N + n}$$

berechnen, wo P der Dampfdruck des reinen Naphtalins, p der der festen Lösung und

$$N = \frac{\text{Quantität des Naphtalins}}{128} \text{ ist,}$$

sodass n als Molekulargewicht des β-Naphtols herausfällt.

Er erhielt als Resultat, dass das β-Naphtol im Naphtalin hauptsächlich bimolekular gelöst ist.

Es ist nun die Frage zu beantworten, wie wird der Umwandlungspunkt verschoben, wenn die eine Phase in eine verdünnte Lösung übergeht, wenn der Dampfdruck der einen Phase durch Zusatz einer andern nichtflüchtigen Substanz vermindert worden ist. Darauf gibt wiederum das Kurvenbild eine deutliche Antwort. (Siehe Figur II.)

Es sei in Figur II AB die Dampfdruckkurve der einen Phase, z. B. Eis, CD diejenige der andern Phase, des reinen Lösungsmittels, also hier des Wassers, und O der erwähnte Umwandlungspunkt, nämlich der Gefrier- oder Schmelzpunkt. Wird nun eine Substanz in der flüssigen Phase, dem Wasser, gelöst, so wird, wie gesagt, deren Tension verringert, und ihre Tensionskurve muss unterhalb der ursprünglichen verlaufen, hier also $C_1 D_1$. Diese Kurve schneidet aber die des Eises, AB, in O_1. Hier sind die Tensionen identisch geworden, und hier liegt auch der neue Umwandlungspunkt. Wie man aus der Kurve ersieht, ist $T_1 < To$. Der Schmelzpunkt hat also eine Erniedrigung erfahren (Schmelzpunktserniedrigung). Ferner erkennt man auch, dass die Verschiebung der Umwandlungstemperatur proportional oder, wenn die Tensionskurven stärker gekrümmt sind, sehr angenähert proportional der Tensionsverminderung der

betreffenden Phase und damit auch proportional der Konzentration des gelösten Stoffes ist.

In dem erwähnten Falle war eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur konstatiert worden, die Gefrierpunktserniedrigung, während in einem zweiten Falle eine Erhöhung auftreten kann, wie es bei der sogenannten Siedepunktserhöhung der Fall ist. Fasst man nämlich die Aenderungen ins Auge, die der Siedepunkt eines Lösungsmittels erfährt, wenn darin ein Stoff gelöst wird, so kommt man zu folgenden Ueberlegungen.

Der Siedepunkt unter Atmosphärendruck ist der Temperaturpunkt, in dem der Dampfdruck des siedenden Körpers dem Atmosphärendruck gleichkommt. Wie erwähnt, wird letzterer als konstant angenommen, und er kann daher in Figur III als die Parallele PP_1 zur Abscisse dargestellt werden. (Siehe Figur III.)

AB sei die Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels, so dass der Punkt T, in dem sich die Kurven schneiden, den Punkt vorstellt, in dem die Tension die Grösse einer Atmosphäre erreicht hat, und demnach T der Siedepunkt der reinen Phase ist. Wird nun zu der flüssigen Phase ein Stoff zugefügt, der sich darin auflöst, so wird die Tension der Phase verringert, so dass jetzt A_1B_1 ihre Tensionskurve bildet. Diese schneidet PP_1 in T_1, und T_1 ist daher der nunmehrige Umwandlungspunkt von der flüssigen zur gasförmigen Phase. Da nun, wie leicht ersichtlich, $T_1P > TP$ ist, so ist der Siedepunkt erhöht worden (Siedepunktserhöhung). Auch in diesem Falle ist die Aenderung, also hier die Erhöhung der Umwandlungstemperatur proportional der Tensionsabnahme der betreffenden Phase, bezw. der Konzentration des gelösten Stoffes.

Die gleiche Erscheinung tritt bei dem Sublimationspunkte auf. Auch bei diesem erreicht die Tension der festen Phase beim Uebergange in die gasförmige eine Atmosphäre. Ist also AB die Dampfdruckkurve zwischen

fester und gasförmiger Phase, so ist T der Sublimationspunkt, und dieser wird nach T_1, dem Schnittpunkt von PP_1 mit A_1B_1, verlegt, sobald die feste Phase einen Stoff auflöst und dadurch die tiefere Tensionskurve A_1B_1 annimmt. Der Sublimationspunkt wird also ganz analog wie der Siedepunkt erhöht.

Die bisher angeführten Veränderungen der Umwandlungstemperaturen (Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunkts-, Sublimationspunktserhöhung) betrafen Uebergangspunkte, die Aggregatzustände trennen. Aber auch die Umwandlungspunkte innerhalb eines Aggregatzustandes unterliegen denselben gesetzmässigen Veränderungen. Sind zwei feste Phasen einer Substanz vorhanden, die in einander übergehen können, so liegt nach dem vorher Gesagten ihr Umwandlungspunkt im Schnittpunkt ihrer beiden Tensionskurven. (Siehe Figur IV.)

Es sei in Figur IV AB die Tensionskurve für die feste Phase I, CD die der andern festen Phase II, dann ist U der Umwandlungspunkt. Löst nun Phase I einen Stoff auf, so gibt A_1B_1 ihre Tension an, und U rückt nach U_1; die Umwandlungstemperatur ist erhöht worden ($T_1 > T$). Ist dagegen der Körper in Phase II gelöst, so ist C_1D_1 die neue Tensionskurve, die AB in U_2 schneidet; die Umwandlungstemperatur ist erniedrigt worden ($T_2 < T$).

Beim Uebergang von fester zu fester Phase wird demnach der Umwandlungspunkt erhöht oder erniedrigt, je nachdem die eine oder die andere Phase als Lösungsmittel auftritt. Enthält die unterhalb des Umwandlungspunktes stabile Phase (AB) den Körper gelöst, so wird der Umwandlungspunkt erhöht (Analogie zum Siedepunkt); ist dagegen der Körper in der oberhalb des Umwandlungspunktes stabilen Phase (CD) gelöst, so wird der Umwandlungspunkt erniedrigt (Analogie zum Gefrierpunkt).

Im Falle dass beide Phasen gleichzeitig als Lösungsmittel fungieren, treten kompliziertere Erscheinungen auf,

die Rothmund[1]) ausführlich dargestellt hat, und auf die hier nicht näher eingegangen wird.

Die Bestimmung dieser regelmässigen Veränderungen der Umwandlungspunkte, besonders der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung hat grosse Bedeutung erlangt dadurch, dass man mit ihrer Hilfe die Molekulargewichte von Körpern kennen lernt, die den sonstigen Molekulargewichtsbestimmungen unzugänglich waren. Wie nun diese Veränderungen der Umwandlungstemperaturen mit den Molekulargewichten des gelösten oder auch lösenden Stoffes zusammenhängen, soll im Folgenden näher erläutert werden.

Van't Hoff führte den Nachweis, dass die Gesetze von Boyle und von Gay-Lussac, und die Avogadro'sche Regel, die bis dahin nur für Gase Anwendung gefunden hatten, auch für verdünnte Lösungen Geltung haben. Daraufhin begann man sich eingehender mit dem Studium der Lösungsvorgänge zu beschäftigen und erkannte bald, dass sowohl beim Lösen eines Stoffes in einem Lösungsmittel, als auch bei der Trennung des gelösten Körpers vom Lösungsmittel, sei es durch Osmose, durch Ausfrieren oder Verdampfen, eine gewisse Menge Arbeit verbraucht oder erhalten wird, über deren Grösse die Thermodynamik[2]) Aufschluss gibt. Wie die oben erwähnten Gesetze für die Gase nur bei sehr grosser Verdünnung gelten, so müssen auch die Lösungen bis zu einem gewissen Grade stark verdünnt sein, damit die Gesetze anwendbar sind. Diese Verdünnung muss so weit gehen, dass bei einer weiteren Verdünnung keine Wärmetönung mehr auftritt, ein Zeichen davon, dass die Moleküle sich nicht mehr beeinflussen. In diesem Falle spricht man von einer idealen Lösung, und es gilt dann die Zustandsgleichung der idealen Gase annähernd auch für die verdünnten Lösungen: $p \cdot v = R \cdot T$. In dieser

---

[1]) Rothmund, Z. f. phys. Chem. **24**,705.

[2]) Vergl. Julius Meyer, Einf. in d, Thermodynamik. Halle 1905.

Gleichung ist T die absolute Temperatur, p der osmotische Druck des gelösten Stoffes, v das Volumen der Lösung, die bei gleicher Konzentration ein Molekulargewicht des gelösten Stoffes enthält, und R die allgemeine Gaskonstante.

Gewisse Stoffe jedoch folgen dieser einfachen Formel nicht, z. B. die Elektrolyten, die in wässriger Lösung in Ionen zerfallen, und Stoffe, welche in Lösung Dissoziation oder Association erleiden; doch sollen diese Stoffe hier übergangen werden.

Um die maximale Arbeit zu berechnen, welche erforderlich ist, um z. B. durch Ausfrieren einen Teil des Lösungsmittels zu entfernen, das heisst die Lösung zu konzentrieren, wird angenommen, dass das Volumen der Lösung sehr gross ist, so dass die Entfernung eines Teiles des Lösungsmittels keine merkliche Konzentrationsänderung hervorruft, mithin der osmotische Druck konstant bleibt. Ist dann die Lösung so konzentriert, dass in der Gewichtseinheit des Lösungsmittels ein Molekulargewicht des gelösten Stoffes vorhanden ist, so ist die zu leistende Arbeit

$$p \cdot v = R \cdot T.$$

Ist nun T_1 der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, und T_2 der tiefer liegende der Lösung, so ist die Gefrierpunktserniedrigung gleich $T_1 - T_2$. Die Trennung, die sich auf T_1 beziehen soll, erfolgt aber bei T_2. Daher muss der Lösung zuerst die Wärmemenge $c\,(T_1 - T_2)$ entzogen werden, wo c die spezische Wärme des Lösungsmittels ist. Lässt man gerade eine Gewichtseinheit des Lösungsmittels ausfrieren, so erhält man die Wärmemenge Q, die negative Schmelzwärme des Lösungsmittels. Wird jetzt das getrennte System wieder auf die Temperatur T_1 gebracht, so unterscheidet sich die Wärmemenge, die dem ausgefrorenen Lösungsmittel und der übrigen Lösung hinzugefügt werden muss, kaum von dem Werte $c\,(T_1 - T_2)$, da die spezifischen Wärmen der Lösungen und des

Lösungsmittels fast identisch sind. Diese beiden Wärmemengen kompensieren sich also, und man hat nur noch nötig, das erstarrte Lösungsmittel bei der Temperatur T_1 zu schmelzen und die bei T_2 erhaltene Wärmemenge Q auf die Temperatur T_1 zu bringen. Dazu ist Arbeit nötig und zwar

$$W = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Ist durch diese Arbeit die Wärmemenge auf T_1 gebracht, so wird sie benutzt, um das gefrorene Lösungsmittel zu schmelzen, und das Resultat dieses Prozesses ist, dass ein Mol. Lösungsmittel der Lösung entzogen, und dazu die Arbeit W verbraucht worden ist. Diese Arbeit ist wie bei Osmose gleich $p \cdot v = R \cdot T_1$, so dass man

$$W = p \cdot v = R \cdot T_1 = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ ist.}$$

Setzt man jetzt für $T_1 - T_2$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung Δ, so ergibt sich

$$\Delta = \frac{R \cdot T_1^2}{Q}.$$

Hierin ist T_1 der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels, und Q dessen Schmelzwärme. Ferner erhellt aus der Formel, dass die Gefrierpunktserniedrigung einer Flüssigkeit unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes ist. Denn durch Auflösen eines Molekulargewicht irgend eines beliebigen (nicht dissoziierten oder assoziierten) Stoffes resultiert stets dieselbe Gefrierpunktserniedrigung Δ. Da ausserdem für gelöste Stoffe das Avogadro'sche Gesetz gilt, so ist nur die Anzahl der Moleküle von Bedeutung. Dies zeigt sich auch aus der empirisch gefundenen Tatsache, dass die Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels proportional der Menge des gelösten Stoffes ist. Da nun durch das Molekulargewicht die Gefrierpunktsdepression Δ hervorgerufen wird, so kann mit Hilfe einer Gefrierpunktsmessung durch eine bekannte Menge des gelösten Stoffes das Molekulargewicht be-

stimmt werden. Ist G die Gewichtsmenge, die die Depression t hervorruft, so ist

$$M : \Delta = G : t, \text{ mithin}$$

$$M = G \cdot \frac{\Delta}{t} .$$

Diese Formel erhalten wir auch für die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung oder aus der Veränderung des Sublimationspunktes. Die Ableitung ist, mit den entsprechenden Aenderungen, ebenso wie die soeben durchgeführte. Schliesslich können wir auch auf dieselbe Weise das Molekulargewicht aus der Veränderung des Umwandlungspunktes zwischen zwei festen Phasen ableiten. Es gilt also ganz allgemein für alle Umwandlungspunkte die Formel

$$M = G \cdot \frac{\Delta}{t} ,$$

wo Δ die molekulare Umwandlungspunktsveränderung und nach van't Hoff

$$\Delta = \frac{RT^2}{Q} \text{ ist.}$$

Q ist je nachdem die Schmelzwärme, die Verdampfungswärme, die Sublimationswärme, oder die Umwandlungswärme beim Uebergange einer festen Phase in eine andere.

Dass diese Formel ihre Gültigkeit auch bei den festen Lösungen nicht verliert, ergibt der folgende experimentelle Teil, welcher diese Gleichung dann zur Molekulargewichtsbestimmung in festen Lösungen benutzen wird.

Experimenteller Teil.

Durch die Beobachtungen und Untersuchungen der verschiedensten Chemiker und Mineralogen haben wir eine sehr grosse Anzahl von Substanzen kennen gelernt, bei denen ein oder auch mehrere Umwandlungspunkte auftreten. Um unter ihnen eine Auswahl zu treffen, das heisst eine solche enantiotrope Substanz zu finden, die der praktischen Versuchsanordnung keine zu grossen Hindernisse in den Weg legte, waren folgende Punkte in Betracht zu ziehen. Erstens musste der Umwandlungspunkt bei mittleren Temperaturen liegen, die experimentell leicht zu erreichen sind und so die Untersuchung nicht schwierig machen. Weiter musste die Substanz sich mit einer andern, dem gelösten Stoffe, leicht und homogen mischen, und musste das Auftreten von Mischkrystallen, von Doppelsalzen, von festen Lösungen u. s. w. berücksichtigt werden. Um drittens die Beobachtungen mit der Theorie vergleichen zu können, musste die Umwandlungswärme der einen enantiotropen Modifikation in die andere bekannt oder wenigstens leicht bestimmbar sein. Entscheidend war ferner die Genauigkeit, welche die Bestimmung der Umwandlungstemperatur der reinen Substanz gewährleistete, als auch die Einfachheit und Genauigkeit bei der Bestimmung der Temperatur, bei der die eine enantiotrope Modifikation denselben Dampfdruck besitzt wie die feste Lösung der andern, das heisst, die Temperatur musste sich leicht und genau feststellen lassen, bei der die beiden Phasen im Gleichgewicht sind.

Aus diesen Gesichtspunkten heraus schien unter der grossen Anzahl enantiotroper Substanzen sich am besten das Zinn zu einer Untersuchung zu eignen. Dieses Metall kommt, wie bekannt, als „weisses Zinn“ vor, und dies ist sein gewöhnliches Auftreten. Setzt man aber das kompakte Metall grosser Kälte aus, so tritt eine Veränderung ein. Sein Volumen vermehrt sich, es bläht sich auf, und es resultiert unter Zerfall ein blaugraues, grobkörniges Pulver, das „graue Zinn.“

K. Schaum und E. Cohen haben aus ihren Untersuchungen erkannt, dass diese beiden Zinnmodifikationen enantiotrop sind, und haben den Umwandlungspunkt bei ungefähr + 20° C. gefunden. Unterhalb dieser Temperatur ist das graue Zinn stabil, darüber ist das weisse Zinn die beständige Form. Verschiedene Methoden haben zur Bestimmung des Umwandlungspunktes dieser Substanz gedient, z. B. die Beobachtung der Volumenvermehrung bei Aenderung der Temperatur und die Messung der elektromotorischen Kraft, die ein galvanisches Element besitzt, dessen Elektroden aus grauem und weissem Zinn bestehen, während der Elektrolyt eine wässrige Zinnsalzlösung ist. Letztere Methode ist auch anwendbar, um den Temperaturpunkt zu bestimmen, bei dem die Dampftension des grauen Zinns denselben Betrag erreicht wie die einer Legierung der weissen Modifikation mit einem andern Metalle, und umgekehrt. Denn wenn Gleichgewicht dieser beiden Phasen in Rücksicht auf ihre Tensionen vorhanden ist, so sind sie auch hinsichtlich aller andern Eigenschaften im Gleichgewicht, sie haben dann auch die gleiche elektrolytische Lösungstension gegen denselben Elektrolyten.

Wir konstruieren demnach ein galvanisches Element und nehmen als Elektroden die eine Modifikation des Zinns und eine Legierung der andern, als Elektrolyten eine Zinnsalzlösung.

Aber nicht jedes beliebige Metall darf mit Zinn legiert werden, weil diese Methode einer gewissen Beschränkung

unterliegt, eine Auswahl verlangt. Steht uns z. B. eine Zink-Zinnlegierung zur Verfügung, und bringen wir diese in eine Zinnchlorürlösung, so fällt das Zink durch seinen hohen elektrolytischen Lösungsdruck Zinn aus dem Elektrolyten aus, wodurch die Oberfläche der Elektrode in Hinsicht auf ihre Zinkkonzentration verändert wird. Wir erhalten somit als Resultat nicht das Potential der ursprünglichen Elektrode, sondern ein anderes, ein geringeres. Infolgedessen können zu der Legierung nur solche Metalle zur Anwendung kommen, deren elektrolytischer Lösungsdruck kleiner als der des Zinns ist, sie müssen edler als das Zinn sein. Es sind daher nur Gold, Silber und Quecksilber, welche Berücksichtigung finden können. Zwar sind bei den Legierungen des Zinns mit diesen Metallen die gelösten Stoffe auch in gewissen Mengen löslich, solange die Ionenkonzentrationen noch nicht mit den elektrolytischen Lösungsdrucken ausgeglichen sind. Da aber die in Lösung gehenden Mengen der angewendeten Metalle dem Zinn gegenüber verschwindend klein sind, so muss eine Konzentrationsänderung auf der Oberfläche der Legierungen unbedingt unmerkbar sein. Wir sind daher berechtigt, das in den Legierungen gelöste Metall als nicht in Lösung gehend anzusprechen; eine Forderung, der ja auch bei der Anwendung nichtflüchtiger gelöster Stoffe bei der Molekulargewichtsbestimmung mittelst der Siedemethode oder der Dampfdruckmethode stattgegeben wird.

Als selbstverständlich ist wohl anzusehen, dass für die Herstellung der Legierungen nur das weisse Zinn in Betracht kommen konnte. Abgesehen von der Kostbarkeit des Materiales, die die Verwendung des grauen Zinns nicht gestattete, sind die Bedingungen, unter denen sich das graue Zinn mit anderen Metallen mischt, noch garnicht studiert worden. Da ferner die Legierungen nicht anders als durch Zusammenschmelzen zu erhalten waren, wäre immer das graue Zinn infolge der Temperatur-

erhöhung in weisses übergegangen; seine Verwendung als Lösungsmittel war also ausgeschlossen.

Das System: graues Zinn — Legierung mit weissem Zinn hat ein Analogon in dem System: Eis — wässrige Lösung, da das graue Zinn die bei tiefen Temperaturen stabile Form ist, das weisse die bei höheren Temperaturen beständige. Umgekehrt entspräche dem System: weisses Zinn — Legierung mit grauem Zinn das System: Wasserdampf — wässrige Lösung. Daher musste der Gleichgewichtszustand, den das Element graues Zinn — Zinnchlorürlösung — Legierung mit weissem Zinn anzeigte, indem es keine elektromotorische Kraft aufwies, bei einer tieferen Temperatur liegen, als dem Umwandlungspunkte der beiden reinen Zinnmodifikationen zukommt. Hiermit war demnach ein Weg gegeben, die Temperaturerniedrigung festzulegen, die der Umwandlungspunkt erfährt, sobald in dem weissen Zinn ein zweites Metall (Gold, Silber oder Quecksilber) in Lösung geht.

Darstellung des grauen Zinns.

Die graue Modifikation des Zinns ist nur bei tiefen Temperaturen sich zu bilden befähigt. Nach den Versuchen von E. Cohen liegt bei -5^0 ein Temperaturoptimum. Allerdings muss das gewöhnliche Zinn wochenja sogar monatelang dieser Kälte ausgesetzt werden, falls die Ausbeute des verlangten Produktes einigermassen zufriedenstellend sein soll. Derartige Temperaturen standen mir aber nicht für genügend lange Zeit zur Verfügung, und ich suchte daher zuerst auf einem andern Wege das graue Zinn zu erhalten. Die elektrolytische Abscheidung aus Zinnsalzlösungen, die ich anwendete, führte zu keinem Resultate. Denn obgleich ich die Temperaturen des Elektrolyten von -5^0 bis $+35^0$ variieren liess, schied sich immer nur die weisse Modifikation ab. In keinem Falle ergab sich das gewünschte Produkt, was an Potential-

messungen gegen reines weisses Zinn zu erkennen und auch schon früher von E. Cohen festgestellt worden war. Dieses merkwürdige Ergebnis kann verschieden erklärt werden. Bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes kommt zuerst die weisse Modifikation als die labilere zur Abscheidung, welche Reihenfolge auch bei andern Reaktionen sehr oft beobachtet werden kann, und dieselbe wird bei der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit, mit der weisses in graues Zinn übergeht, als weisses Zinn bestehen bleiben. Da im Gegensatz hierzu das graue Zinn sehr leicht in weisses übergeht, so wird auch hier höheren Temperaturen immer nur weisses Zinn resultieren, selbst wenn sich auch zuerst graues als die labilere Modifikation gebildet haben sollte, denn dieses wandelt sich eben sofort in weisses um. Ferner bildet die lokale Erwärmung, welche bei der Elektrolyse an den Elektroden auftritt, einen zweiten Grund dafür, dass bei der Elektrolyse nur weisses Zinn resultiert. Denn diese Erwärmung kann oft recht beträchtlich werden, sodass alsdann die Bedingungen zur Bildung des grauen Zinns nicht gegeben sind.

Dieser Weg führte mich also nicht zum Ziele, und ich sah mich dadurch gezwungen, mir das graue Zinn anderweitig zu beschaffen. Ein Stück Zinnblech, welches mir Herr Professor Dr. R. Abegg in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wies zwar an verschiedenen Stellen das Vorhandensein der Zinnpest in Gestalt kleiner Warzen auf, doch war dieses Zinnblech bleihaltig und deshalb nicht für meine Zwecke geeignet. Auch vergrösserte sich die Menge des grauen Zinns nur ganz unmerklich, trotzdem dasselbe mehrere Monate lang unter dem Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt worden war. Auch Herr Professor E. Cohen in Utrecht hatte mir liebenswürdiger Weise eine kleine Probe grauen Zinns übersandt, die aber bei der Analyse gegen 1 % Verunreinigungen zeigte. Nun können aber solche Beimischungen, wie später gezeigt werden soll, auf die

Verschiebung des Umwandlungspunktes derartige Einwirkungen haben, dass es unmöglich ist, genauere Messungen vorzunehmen, sie illusorisch sind. Infolgedessen wurde das Cohen'sche graue Zinn, als auch noch einige Messungen der elektromotorischen Kräfte Misserfolge zeitigten, nur dazu benutzt, einen grösseren Zinnbarren zu impfen. Dieses Zinn hatte sich bei der Analyse als von jeder merklichen Spur von Verunreinigungen frei erwiesen. Wie schon erwähnt, stehen mir in unserem Institute keine Apparate zur Erzeugung langer andauernder Kältetemperaturen zur Verfügung. Deshalb setzte ich mich mit der Direktion der hiesigen Brauerei von E. Haase in Verbindung, die mir in liebenswürdigster Weise entgegenkam und mir bereitwilligst die Benutzung ihrer grossen Kältemaschinen erlaubte. Der genannte Zinnblock (100 gr.) kam in eine feste Flasche und wurde mit etwas grauem Zinn geimpft. Dann wurde die Flasche mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Zinnchlorür gefüllt, und der eingeschliffene Stopfen mit Paraffin vergossen. Darauf wurde diese Flasche in die Salzlösung einer Kältemaschine gehängt, deren Temperatur während der ganzen Zeit konstant -12^0 war. Nach Verlauf von drei Wochen waren die beiden Enden des Zinnbarrens unter einer nicht unbeträchtlichen Volumenvermehrung völlig in graues Zinn umgewandelt worden. Die graue Modifikation zeigte eine stahlblaugraue Farbe, die sich scharf von der des weissen Zinns abhob, und bröckelte leicht in einzelnen Stückchen ab. Unterzog man diese einer genaueren Untersuchung, so wiesen einzelne im Innern noch weisse Stellen auf, ein Anzeichen, dass die Umwandlung noch nicht völlig beendigt war. Selbstverständlich wurden solche halb umgewandelte Stücke von den Messungen durch Aussuchen so weit wie möglich ausgeschlossen, da in ihnen Fehlerquellen vorhanden sind, die auf die Resultate der Untersuchungen störenden Einfluss ausüben konnten und zum Teil auch ausgeübt haben.

Die Umwandlung des weissen Zinns in das graue ist, wie sich aus anderen Versuchen ergab, und auch schon E. Cohen beobachtet hatte, nicht allein von der Temperatur der Abkühlung, von der Impfung und von dem umgebenden Elektrolyten, hier also der alkoholisch-wässrigen Zinnchlorürlösung, abhängig, sondern es spielt auch die Vorgeschichte des weissen Zinns eine ganz bedeutende Rolle. Ich hatte z. B. eine grössere Menge reinen granulierten Zinns auf genau dieselbe Art und Weise behandelt wie den Zinnbarren. Während der Barren nach derselben Zeit über 30 % Ausbeute an grauem Zinn ergab, hatte sich das granulierte Zinn so gut wie garnicht verändert und wies nur Spuren der grauen Modifikation auf. Es ist daher nicht möglich, ohne weiteres die Bedingungen anzugeben, unter welchen die Umwandlung am schnellsten und ergibigsten vor sich geht, sozusagen ein Optimum hat. Es ist eben die Vorgeschichte des weissen Zinns, das heisst seine krystallinische Struktur, die Schnelligkeit des Ueberganges aus dem gegeschmolzenen in den festen Zustand, das Alter des Zinns u. s. w., von ganz bedeutendem Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit.

Während also die Darstellung des grauen Zinns zum Teil nicht unerhebliche Schwierigkeiten bietet, vollzieht sich der umgekehrte Vorgang, der Uebergang der grauen in weisse Modifikation, verhältnismässig mühelos und schnell. Wird graues Zinn auf 100° erwärmt, so geht es unter schneller Umwandlung fast augenblicklich in weisses über, während die Schnelligkeit der Umwandlung mit fallenden Temperaturen allmählich abnimmt. Bei 60° dauert die Umwandlung fast eine halbe Stunde, bei 35° kommen nach 48 Stunden nur erst kleine Mengen der weissen Modifikation zum Vorschein, während bei 30° die Rückverwandlung beinahe zwei Wochen beansprucht, ehe sie deutlich bemerkbar wird.

Bestimmung des Umwandlungspunktes.

Zur Bestimmung des Umwandlungspunktes der beiden enantiotropen Modifikationen des Zinns hatten K. Schaum und E. Cohen den bequemen und genauesten Weg gewiesen. Nach ihrem Vorgange stellte ich mir ein Umwandlungselement zusammen, in dem als Elektroden graues und weisses Zinn, als Elektrolyt Zinnchlorürlösung zur Anwendung gelangte. Das graue Zinn kann nur in der grobkörnigen Form, wie es bei seiner Gewinnung erhalten wurde, Verwendung finden, doch habe ich es auch teilweise pulverisiert, um Sicherheit zu haben, dass es keine Partikelchen der weissen Modifikation mehr eingeschlossen enthielt.

Das weisse Zinn wurde zuerst in Gestalt von Zinnstäbchen zur Verwendung gebracht. Diese wurden unter erhitztem Paraffin zusammengeschmolzen und langsam abgekühlt, wodurch das Auftreten von Zwangszuständen auf der Oberfläche der Stäbchen vermieden werden sollte, weil dadurch die elektromotorische Kraft wenn auch nur minimal, so doch beeinflusst wird. Zur Kontrolle wurde ferner eine Elektrode aus weissem Zinn verwendet, das durch Umwandlung aus grauem Zinn bei einer Temperatur von 100° hergestellt wurde, und diese Umwandlung vollzieht sich, wie oben erwähnt, rasch und vollständig.

In die beiden Schenkel eines H-förmigen Gefässes, wie man sie zur Herstellung von Normalelementen braucht (Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, pag. 361), das jedoch noch dahin abgeändert war, dass das Verbindungsröhrchen enger und mit einem Glashahne versehen war, wurden nun die beiden grobkörnigen Modifikationen gebracht. Platindrähte, deren Enden völlig von dem Zinn bedeckt wurden, führten bis auf den Boden der beiden Schenkel. Die Erfahrungen, die van Heteren[1]) bei der Untersuchung der Zinnamalgame gesammelt hat, machte ich mir bei der Herstellung des Elektrolyten zu Nutze.

[1]) J. van Heteren, Ztschr. f. anorg. Chem. 42,129.

Es wurde eine grössere Menge reinen granulierten Zinns in einem Erlenmayerkolben auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, bis die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte. Darauf wurde das dreifache Volumen destillierten Wassers zugefügt und unter Luftausschluss mehrere Tage weiter erwärmt, bis jede Wasserstoffentwicklung verschwunden war. Diese Zinnchlorürlösung wurde unter möglichstem Fernhalten des Sauerstoffes der Luft über dem Zinn aufbewahrt. Hat nämlich Sauerstoff zu der Lösung Zutritt, so entsteht sofort Zinnoxychlorid, respektive Zinntetrachlorid, das wiederum das noch vorhandene Zinn auflöst, welche Reaktion scheinbar einen continuierlichen Verlauf nimmt:

$$Sn Cl_2 + O + 2 H Cl = Sn O Cl_2 + 2 H Cl =$$
$$Sn Cl_4 + H_2 O$$
$$Sn Cl_4 + Sn = 2 Sn Cl_2.$$

Diese Einwirkung der Luft, bezw. des Sauerstoffes spielt besonders bei der Messnng der elektromotorischen Kraft des Umwandlungselementes eine bedeutende Rolle, indem die gemessen Werte bei Anwesenheit von Luft eine allmähliche Aenderung erfahren, welchen Umstand schon Puschkin[1]), van Heteren[2]) u. a. beobachtet haben.

Dieser Uebelstand musste vermieden werden, und zu dem Zwecke wurde die kleine Zelle bei geöffnetem Hahn ganz mit der Zinnchlorürlösung gefüllt. Darauf presste ich in den einen Schenkel einen Gummistopfen so ein, dass keine Luftblase übrig blieb, verschloss den Hahn, und nun wurde auch der andere Schenkel mit einem Gummistopfen verkorkt.

Dieses Umwandlungselement kam nun in einen grossen zylinderförmigen Thermostaten, dessen Temperatur ich durch einen Mikrometerbrenner regulieren konnte. Die ersten Werte, welche ich nun bei den Bestimmungen der

[1]) N. A. Puschin, Z. f. anorg, Chem. **86**,291.
[2]) J. van Heteren, loc. cit.

elektromotorischen Kraft dieses Elementes erhielt, waren durchaus nicht konstant und reproduzierbar, eine Erscheinung, die ich auf den Einfluss des Sauerstoffes der Luft zurückführte. Denn nachdem nach ungefähr 24 Stunden der Sauerstoff, bezw. das Oxychlorid aufgebraucht war, konnte ich damit brauchbare Zahlen erhalten.

Zur Feststellung der Umwandlungstemperatur führte ich Messungen der elektromotorischen Kraft dieses Elementes bei steigenden und fallenden Temperaturen aus und las stets diejenige Temperatur an einem Normalthermometer ab, bei der die elektromotorische Kraft gleich Null war, bezw. das Vorzeichen wechselte. Um diesen Nullpunkt zu erkennen, diente ein sehr empfindliches Ebelman'sches Drehspulengalvanometer.

Folgende Tabelle gibt die Temperaturen an, bei denen das Galvanometer auf das Einschalten der elektromotorischen Kraft hin keinen Ausschlag mehr zeigte. In der ersten Kolumne sind die bei steigenden Temperaturen gefundenen Werte, in der zweiten die bei fallenden Temperaturen erhaltenen angeführt.

Tabelle I.

18,97°	18,90°
19,03	18,77
18,94	18,82
18,99	18,81
19,06	18,78
Mittel 18,998	18,816

Aus diesen beiden Mittelwerten ergibt sich also als mittlere Umwandlungstemperatur der Wert

$$18{,}9^{\circ} + 0.1.$$

Diese Werte wurden, wie ich zu bemerken nicht verfehlen darf, nicht bei jedem Elemente erhalten. Mehrere Umwandlungselemente lieferten überhaupt keine brauchbaren und reproduzierbaren Werte bezüglich ihrer elektro-

motorischen Kraft. Ich erkläre diese Erscheinung dahin, dass in diesen Fällen das graue Zinn noch mit geringen, nicht bemerkten Mengen der weissen Modifikation verunreinigt war. Die weissen, geschlossenen Stäbchenelektroden führten bei ihrer Anwendung auch nicht stets zu einem mit dem obigen übereinstimmenden Resultate. Wurde jedoch das geschmolzene Zinn einer langsamen Abkühlung unterworfen, und mit derartigen Stäbchenelektroden die elektromotorische Kraft, das heisst vielmehr ihr Nullwert gemessen, so gelangte ich zu denselben Ergebnissen, welche das aus der grauen Form durch Erwärmen dargestellte weisse Zinn geliefert hatte. Demnach sind allem Anschein nach Stäbchenelektroden bei schneller Abkühlung Spannungen unterworfen, die im Innern und an der Oberfläche auftreten und auf die elektromotorische Kraft in geringem Grade Einfluss auszuüben vermögen.

Bestimmung der Umwandlungswärme.

Bei der Umwandlung des weissen Zinns in die graue Modifikation wird eine gewisse Wärmemenge frei, die nach der Helmholtz'schen Formel in nahe Beziehung[1]) zu der elektromotorischen Kraft gebracht werden kann, welche der Vorgang liefern kann.

Es ist nämlich die elekromotorische Kraft

$$\pi = \frac{Q}{F} + F \cdot \frac{d\pi}{dT},$$

wo Q die gesuchte Umwandlungswärme, T die absolute Temperatur, F = 96540 Coulombs und $\frac{d\pi}{dT}$ der Temperaturkoëffizient der elektromotorischen Kraft ist. Für die absolute Temperatur T = 273 + 18,9 ist aber $\pi = O$. sodass für die Umwandlungstemperatur folgt

$$Q = - T \cdot F \cdot \frac{d\pi}{dT}.$$

[1]) Vergl. z. B. J. Meyer, Einf. in d. Thermodyn. p. 166.

Der Wert von $\frac{d\pi}{dT}$, der Temperaturkoëfficient, ist nun leicht zu bestimmen, indem man π bei verschiedenen Temperaturen misst. Ich bestimmte also die elektromotorische Kraft des zuvor benutzten Umwandlungselementes bei verschiedenen Temperaturen und verwendete dazu ein recht empfindliches Lippmann-Kapillarelektrometer mit kegelförmiger Kapillare, das Zehntel Millivolt noch sicher erkennen liess. Nachstehend die Resultate:

bei 0°	10°	30°
1,7 Millivolt	0,6	—0,9
1,5 „	0,8	1,1
1,4 „	0,7	1,0
1,6 „	1,0	0,9
1,4 „	0,6	0,8
1,7 „	0,8	1,0
Mittel 1,55	0,75	—0,95 Millivolt.

Hieraus berechnen sich die Temperaturkoeffizienten

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{0{,}00155}{0-18{,}9} = -0{,}000083,$$

$$= \frac{0{,}00075}{10-18{,}9} = -0{,}000086,$$

$$= \frac{-0{,}00095}{30-18{,}9} = -0{,}000084,$$

und wir erhalten also den Mittelwert

$$\frac{d\pi}{dT} = -0{,}0000843 \text{ Volt.}$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung für die Umwandlungswärme ein, so erhalten wir

$$Q = -T \cdot F \cdot \frac{d\pi}{dT} = 291{,}9 \cdot 96540 \cdot 0{,}0000843 \cdot 0{,}2394,$$

wo der Faktor 0,2394 das Wärmeäquivalent der elektrischen Energie ist.

Mithin ist

$$Q = 568{,}7 \text{ cal.}$$

Dieser erhaltene Wert entspricht jedoch nicht der spezifischen Umwandlungswärme, sondern stellt die äquivalente vor, da er sich auf ein Aequivalentgewicht des zweiwertigen Zinns bezieht. Die spezifische Umwandlungswärme ist mithin

$$Q_{(\text{spez.})} = \frac{568{,}7}{1/2 \cdot 119} = 9{,}56 \text{ cal.}$$

Diese Umwandlungswärme des Zinns ist, verglichen mit anderen derartigen Werten sehr klein. Beträgt doch die Schmelzwärme des Eises 80 cal., die Verdampfungswärme des Wassers 536 cal.

Die molekulare Umwandlungspunktsverschiebung.

Die oben bestimmten Werte für die Umwandlungstemperatur und die Umwandlungswärme des Zinns gestatten nun, die molekulare Verschiebung des Umwandlungspunktes zu berechnen, das heisst, die Temperaturverschiebung festzustellen, welche der Umwandlungspunkt erleidet, sobald in der einen Modifikation des Zinns auf 1000 g Substanz ein Molekulargewicht eines andern Metalles gelöst und damit eine feste Lösung gebildet wird. Diese molekulare Umwandlungspunktsverschiebung stellt sich, wie im theoretischen Teil ausgeführt ist, auf

$$\Delta = \frac{R \cdot T^2}{1000\ Q} = \frac{0{,}002 \cdot 291{,}9^2}{9{,}56} = 17{,}81^0.$$

und hat folgende Bedeutung.

Werden in 1000 g. reinem Zinn z. B. ein Molekulargewicht Quecksilber, gleich 200 g. gelöst, und diese (nur theoretisch mögliche) feste Lösung ins Gleichgewicht mit grauem Zinn gebracht, so liegt der Umwandlungspunkt nicht wie vorhin bei 18,9°, sondern um 17,81° tiefer, mithin bei 1,09°. Dieser Grenzfall ist jedoch, wie sich ergeben wird, nicht realisierbar. Indessen tut dies der

Wichtigkeit der molekularen Umwandlungspunktsverschiebung keinen Abbruch, da sie uns instand setzt, in festen Lösungen bekannter Konzentration das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu berechnen.

Hat z. B. eine verdünnte feste Lösung den Prozentgehalt G, und ergibt sich die dadurch hervorgerufene Temperaturverschiebung zu t^0, so ist das gesuchte Molekulargewicht des gelösten Stoffes, wie bekannt

$$M = G \cdot \frac{\Delta}{t^0} = 178{,}1 \cdot \frac{G}{t^0}.$$

Herstellung der Legierungen.

Zur Anfertigung der Gold-, Silber- und Quecksilberlegierungen gelangte dasselbe reine Zinn zur Anwendung, welches zur Darstellung der grauen Modifikation angewendet worden war. Waren wirklich Spuren von Beimengungen vorhanden, so traten sie in beiden Elektroden auf und kompensierten ihre Einwirkung auf das Potential gegenseitig. Das Gold und Silber erhielt ich aus reinem Natriumgoldchlorid, bezw. Chlorsilber durch Reduktion mit Oxalsäure, bezw. Wasserstoff; das Quecksilber wurde nach den üblichen Reinigungsverfahren erhalten. Zuerst versuchte ich, die Legierungen durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten an der Luft fertigzustellen. Doch zeigte es sich bald, dass nie die Legierung von der gewünschten Konzentration erhalten wurde, da stets ein Teil des Zinns von dem Sauerstoff der Luft angegriffen und oxydiert wurde. Um dies zu vermeiden wurde das Zinn unter heissem Paraffin geschmolzen und mit den andern Metallen legiert. Ein Glasröhrchen von 3—5 cm Länge und 3 –4 mm. Durchmesser wurde an einem Ende zugeschmolzen, an dem andern Ende trichterförmig erweitert. In dieses Röhrchen wurden dann bestimmte Mengen Quecksilber, Gold oder Silber eingewogen, und darauf die abgewogene Menge reiner Zinngranalien in die

Röhre und das trichterförmige Ende gelegt. Wird dieses so beschickte Röhrchen in heisses Paraffin eingetaucht, so schmilzt unter sofortigem Entweichen der Luft, die durch das flüssige Paraffin verdrängt wird, das Zinn leicht zusammen. Durch längeres, behutsames Rühren mit einem geeigneten Glasstabe können die beiden Komponenten innig mit einander vereinigt werden, sodass eine homogene Mischung erhalten wird Hierauf wurden die Röhrchen aus dem Paraffinbade herausgenommen und nach langsamen Erkalten zerschlagen. Auf diese Weise erhielt ich Stäbchenelektroden, die im allgemeinen ein durchaus homogenes Aussehen und Gefüge zeigten. Dieselben wurden sorgfältig gereinigt und zur Erleichterung der Stromabnahme an dem einen Ende mit Kupferdrähten versehen.

Bestimmung der Umwandlungspunktsverschiebung.

Die Stäbchenelektroden wurden durch geeignete Gummistopfen gesteckt und in das Umwandlungselement eingeführt, in dessen einem Schenkel stets etwas grobkörniges weisses Zinn sich befand, um die Bildung von Zinnoxychlorür und Zinntetrachlorid zu verhindern. Bei Entnahme merklicher Strommengen musste aus den oberen Schichten der Legierungen Zinn in Lösung gehen, und dadurch eine Konzentrationsänderung hervorgerufen werden. Um dies zu vermeiden, wurde ein sehr bedeutender Widerstand eingeschaltet; es wurde nämlich einfach der Glashahn geschlossen. Hierbei zeigte es sich, dass bei geöffnetem und bei geschlossenem Glashahn ein Unterschied der Spannungen im allgemeinen nicht vorhanden ist. Ueberhaupt kam es ja nicht auf die Messung der E.M.K. dieser Elemente an, sondern ich wollte den Moment feststellen, wo die E.M.K. gleich Null war, bezw. ihr Vorzeichen wechselte. Daher benutzte ich ebenfalls das schon oben gebrauchte Drehspulengalvanometer. Ferner

war für mich nicht die Bestimmung der Temperatur an und für sich von Bedeutung, sondern die Feststellung der Temperaturdifferenz zwischen den Nullwerten der E.M.K.K., die das reine Umwandlungselement und das Legierungselement ergaben. Zu diesem Zwecke wurde ein empfindliches Beckmann'sches Thermometer in den Thermostaten gehängt. Auf diesem Thermometer wurde die Temperatur vermerkt, bei der das weisse und das graue Zinn im Umwandlungselemente im Gleichgewichte sind, und ergab sich bei späteren, zur Kontrolle ausgeführten Messungen eine annähernde Konstanz innerhalb 0,2°.

Vergleicht man diese Ungenauigkeit mit den Bestimmungen von Schmelz- und Siedepunkten, so kommt sie einem erheblich vor. Indessen genügt diese Genauigkeit vollkommen für meine Messungen, da die Temperaturdifferenzen, die mich beschäftigen, verhältnismässig recht gross sind.

Bei Bestimmung der Umwandlungstemperaturen in den Legierungselementen wurde analog wie oben gearbeitet, sie wurden bei steigenden und fallenden Temperaturen bestimmt. Die Einstellung des Gleichgewichts im Elemente beansprucht aber längere Zeit, so dass die Temperatursteigerung im Thermostaten auch nur langsam vor sich gehen durfte. Daher wurde in den meisten Fällen der Versuch so angeordnet, dass die Temperatur den Umwandlungspunkt um ungefähr 0,5° überschritt und dann wieder 0,5° darunter sank. Diese Temperaturveränderung von ungefähr 1° wurde in 1—$1^1/_2{}^h$ erreicht. Trotz dieses langsamen Arbeitens blieben kleine Verschiedenheiten des Umwandlungspunktes nicht aus, und ist dieses wohl dadurch zu erklären, dass das Gleichgewicht zwischen Elektroden und Elektrolyten sich noch nicht völlig eingestellt hatte. Indessen kann man aus diesen Unregelmässigkeiten keine genaueren Schlüsse ziehen, da die Abweichungen sich zu unregelmässig nach beiden

Seiten erstrecken. Immerhin ist es möglich, dass Spannungen auf der Oberfläche der Stäbchenelektroden ein Wort mitzureden haben, Spannungen, die durch zu schnelle Abkühlung hervorgerufen wurden.

Goldlegierungen.

Die Messungen der E.M.K. der Legierungselemente mit verdünnten Goldlösungen förderten ein merkwürdiges Resultat zu Tage. Es stellte sich nämlich dabei heraus, dass der Umwandlungspunkt des Zinns fast überhaupt nicht beeinflusst wird. Dies Verhalten zeigt folgende Tabelle deutlich, in der eine Reihe von Bestimmungen bei steigenden und fallenden Temperaturen angeführt sind, und aus der man ersieht, dass die Schwankungen der Umwandlungstemperatur nur ganz geringe sind.

Tabelle.

% Au.	Temperatur für E.M.K. = 0				Mittel.
0,1	18,82	18,79	19,06	18,98	18,91
0,2	18,98	19,07	18,90	18,79	18,93
0,5	18,86	18,73	18,88	18,94	18,85
1,0	18,78	18,84	18,82	18,91	18,84
2,0	18,86	18,92	18,96	18,82	18,89
4,0	18,83	18,76	18,73	18,79	18,78
5,0	18,81	18,84	18,76	18,68	18,77
10,0	18,77	18,87	18,91	18,83	18,86

Diese merkwürdige Erscheinung, dass der Umwandlungspunkt des Zinns durch Zusatz von Gold zu der weissen Modifikation keine merkliche Aenderung (Erniedrigung) erfährt, findet dadurch eine einfache Erklärung, dass zwischen Gold und Zinn im festen Zustande

keine festen Lösungen existieren, wenn das Zinn die Rolle des Lösungsmittels übernimmt. Dieser Schluss findet seine Stütze in einer Untersuchung R. Vogels[1]) über die Gold-Zinnlegierungen, worin dieser nachwies, dass beim Abkühlen von Gold-Zinnschmelzen Krystalle der Verbindungen $AuSn_4$, $AuSn_2$ oder AuSn resultieren. Das Potential dieser Verbindungen gegen Zinnchlorürlösung ist selbstverständlich von dem des weissen Zinns ganz verschieden, muss aber sehr klein sein, da sonst die Umwandlungstemperatur sich deutlich verändert hätte. Die verdünnten Gold-Zinnlegierungen stellen folglich nicht feste Lösungen vor, sondern es treten Gemische von weissem Zinn mit Gold-Zinnverbindungen auf, worunter besonders das Vorkommen von $AuSn_4$ angenommen werden muss.

Silberlegierungen.

Bei der Untersuchung der Silberlegierungen stiess ich auf völlig analoge Resultate wie beim Gold, sodass das Zusammenschmelzen von Silber mit einem beträchtlichen Ueberschuss von weissem Zinn auch keine festen Lösungen der beiden Metalle ergibt.

Tabelle.

% Ag.	Temperatur für E.M.K. = 0				Mittel.
0,1	18,83	18,78	18,81	18,88	18,83
0,2	18,83	18,81	18,86	18,83	18,83
0,5	18,76	18,79	18,82	18,75	18,78
1,0	18,68	18,77	18,84	18,80	18,77
2,0	18,89	18,92	18,81	18,79	18,85
5,0	18,81	18,76	18,73	18,79	18,78

[1]) R. Vogel, Z. f. anorg. Chem. 46,60.

Es führt also das Zusammenschmelzen von wenig Silber mit viel Zinn entweder zu einem inhomogenen Gemische beider Komponenten, oder es resultiert ein inhomogenes Gemisch von weissem Zinn mit einer Silber-Zinnverbindung. Jedoch sind hierüber eingehende Untersuchungen noch nicht bekannt.

Quecksilberlegierungen.

Die Verwendung von Quecksilber - Zinnlegierungen oder von Zinnamalgamen führte endlich zu dem erwünschten Resultate.

Tabelle.

% Hg	Temperaturerniedrigung.						Mittel.
0,1	0,09	0,10	0,11	0,09	0,09	0,11	0,1
0,2	0,18	0,20	0,21	0,17	0,17	0,18	0,185
0,5	0,54	0,56	0,47	0,49	0,50	0,45	0,5
1	0,83	0,89	0,96	0,92	0,92	0,89	0,9
2	1,96	1,93	1,88	1,89	1,86	1,89	1,9
3	2,47	2,49	2,52	2,53	2,51	2,49	2,5
4	3,08	3,11	3,10	3,08	3,09	3,13	3,1
5	3,22	3,27	3,32	3,36	3,32	3,30	3,3
7	3,12	3,10	3,07	3,09	3,14	3,09	3,1
10	3,05	3,01	2,97	2,99	2,96	3,01	3,0

Diese Tabelle zeigt, dass bis zu 3% Hg die Erniedrigung des Umwandlungspunktes proportional der Quecksilberkonzentration ist. Denn der Quotient G : t ist für diese Konzentrationen fast konstant, wenn G der Prozentgehalt und t die Depression ist.

G : t = 1; 1,08; 1; 1,11; 1,05; 1,2.

Uebersteigt die Konzentration $3^0/_0$, so erleidet der Umwandlungspunkt keine Erniedrigung mehr, woraus wir den Schluss ziehen können, dass das Quecksilber bei geringen Konzentrationen mit dem weissen Zinn eine feste Lösung eingeht. Darauf erreicht das Zinn bei einer etwas stärkeren Konzentration, die etwa zwischen 3 und $4^0/_0$ liegt, einen Punkt, wo es an Quecksilber gesättigt ist. Wir stossen mithin in unserem Falle auf ganz analoge Verhältnisse wie bei dem System: Wasser-Aethyläther. Werden in reinem Wasser allmählich steigende Mengen von Aethyläther gelöst, so wird der Gefrierpunkt des Wassers proportional der gelösten Menge Aether erniedrigt, bis der Sättigungspunkt des Wassers mit dieser Komponente erreicht ist. Ein weiterer Zusatz erniedrigt den Gefrierpunkt nicht mehr, es bilden sich vielmehr zwei flüssige Schichten.

Dass zwischen Zinn und Quecksilber feste Lösungen auftreten können, haben schon mehrere Forscher angedeutet und festgestellt. In seiner Untersuchung über die Legierungen des Quecksilbers schreibt N. A. Puschin[1]) dass „bei den Systemen Hg – Sn, Hg – Pb, Hg + Cd eine feste Lösung sich abscheidet."

Zu ähnlichen Schlüssen gelangt J. van Heteren[2]) durch seine Untersuchungen über die Zinnamalgame. Doch bestimmt J. van Heteren die Sättigungsgrenze des festen Zinns an gelöstem Quecksilber analytisch zu $6^0/_0$ und elektromotorisch zu $1^0/_0$, während ich aus meinen Versuchen durch Interpolation auf der Figur V einen anderen Wert erhalten. (Siehe Figur V).

Dieser Kurve zufolge erreicht die Umwandlungspunktserniedrigung ihre Konstanz bei ungefähr $3{,}8^0/_0$ Quecksilber, und es scheidet sich mithin bei quecksilbersicheren Legierungen beim Erstarren der Schmelzen entweder reines

[1]) N. A. Puschin, Z. f. anorg. Chem. **36**,215.
[2]) J. van Heteren, Z. f. anorg. Chem. **42**,129.

Quecksilber oder eine Verbindung von Zinn und Quecksilber neben der festen Lösung ab.

Nachdem diese Versuche erwiesen hatten, dass Zinn und Quecksilber bis 3,8 % Hg feste Lösungen bilden, und dass die Erniedrigung des Umwandlungspunktes bis zu diesem Gehalte proportional dem Quecksilbergehalte ist, schritt ich dazu, die Molekulargrösse des gelösten Quecksilbers zu berechnen. Folgende Tabelle enthält die Resultate, und es ist M nach der Formel

$$M = G \cdot \frac{\Delta}{t}$$

berechnet worden. Ferner ist noch der theoretische Wert der Depression berechnet und angegeben worden.

Tabelle.

G	t gef.	M	t berechn.
0,1	0,1°	178	0,089
0,2	0,185	192	0,178
0,5	0,5	178	0,445
1	0,9	198	0,89
2	1,9	187	1,78
3	2,5	212	2,67
4	3,1	230	3,56

Nun ist das Molekulargewicht des Quecksilbers 200, folglich ist dasselbe in den festen Lösungen der Zinnamalgame atomar aufgelöst.

Vergleicht man die Resultate mit solchen, welche aus Gefrierpunktsbeobachtungen und Siedepunktsbestimmungen erhalten worden sind, so lässt ihre Genauigkeit ziemlich viel zu wünschen übrig. Doch sind die so ausserordentlich schwierigen und relativ ungenauen Messungen der

E.M.K.K. und Temperaturen in Erwägung zu ziehen, und es können alsdann diese Versuche als genügend beweisend angesehen werden. Auf jeden Fall machen diese Messungen und Berechnungen es ausserordentlich wahrscheinlich, dass das Quecksilber im festen Zinn atomar und nicht etwa biatomar (Hg_2) oder gar polyatomar gelöst ist. Das Studium flüssiger Amalgame hat ja auch schon seit längerer Zeit ergeben, dass in verdünntem Zustande das gelöste Metall einatomig auftritt. Bei der Diskussion der Erstarrungskurve der Zinn-Quecksilberlegierungen kommt zwar im Gegensatz hierzu Roozeboom[1]) zu der Annahme, dass das Quecksilber in den zinnreichen flüssigen Amalgamen zu einem geringen Bruchteile associiert ist, doch ist hieraus für die festen Lösungen kein bestimmter Schluss zu ziehen möglich. Hingegen sprechen diese Ausführungen auch dafür, dass das Quecksilber in den festen Lösungen auf keinen Fall hochmolekular vorhanden ist, sondern ein- bis zweiatomig.

Schluss.

Das Resultat der Untersuchung ist mithin folgendes: Gold und Silber vermögen mit Zinn keine festen Lösungen zu bilden. Quecksilber dagegen liefert bis 3,8 % mit weissem Zinn eine feste Lösung. Die so hervorgerufene Erniedrigung des Umwandlungspunktes der grauen in die weisse Modifikation des Zinns ist dem Quecksilbergehalte proportional. Die thermodynamischen Formeln für die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung, die bisher nur auf verdünnte flüssige Lösungen Anwendung gefunden haben, gelten auch in vollem Umfange für feste Lösungen.

[1]) Bakhuis Roozeboom, Heterog. Gleichgew. 2,300.

Eine weitere Folgerung ist, dass das Quecksilber in den festen Zinnlösungen einen osmotischen Druck besitzt. den es freilich nicht betätigen kann. Ausserdem wurde die Umwandlungswärme des Zinns rechnerisch festgestellt, daraus die molekulare Umwandlungspunktsverschiebung bestimmt, und mittelst dieser Daten die Molekulargrösse des gelösten Quecksilbers gefunden. Die bekannten Formeln ergaben, dass das Quecksilber in den festen Zinnlösungen bis 3,8 % atomar gelöst auftritt.

Lebenslauf.

Ich, Paul, Theodor, Reinhold Engler, evangelischer Konfession, wurde am 20. April 1882 als Sohn des verstorbenen Rektors Paul Engler und seiner Ehefrau Martha geb. Jendersie zu Hubertushütte bei Ober-Lagiewnik (Hohenlinde), Kr. Beuthen O/S. geboren.

Den ersten Unterricht erhielt ich in einer Volksschule zu Breslau. Darauf besuchte ich von Oktober an das Realgymnasium zum Zwinger, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Von Ostern bis Oktober 1901 arbeitete ich praktisch in meinem Heimatsorte an der dortigen, der Kattowitzer Aktiengesellschaft gehörigen Eisenhütte. Von Oktober 1901 an studierte ich in Breslau Mathematik und Naturwissenschaften und wandte mich speziell der Chemie zu. Von Anfang August bis Ende Oktober 1902 praktizierte ich in Kattowitz an der Marthahütte, einem Walzwerk der vorgenannten Gesellschaft. Im Winter-Semester 1903/04 war ich Assistent bei Herrn Dr. G. Rosenfeld. Am 20. Mai 1903 bestand ich den ersten, am 4. März 1904 den zweiten Teil des Verbandsexamens.

Veröffentlicht habe ich bisher eine Abhandlung:

„Ueber Dicyanbernsteinsäureäthylester."

Vom 1. November 1905 bin ich Privatassistent bei Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Ladenburg.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Frech, Herz, Hintze, Ladenburg, London, Lummer, J. Meyer, O. E. Meyer, Sachs, Stern, Schäfer, Volz.

Ihnen allen spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1. Bei jeder Autoxydation entsteht zuerst ein superoxydartiges Primäroxyd.
2. Die direkte Synthese einer optisch-aktiven Verbindung ist bis jetzt noch nicht gelungen.
3. Das Auripigment darf nicht als das dem Antimonglanz entsprechende Arsensesquisulfid angesehen werden.